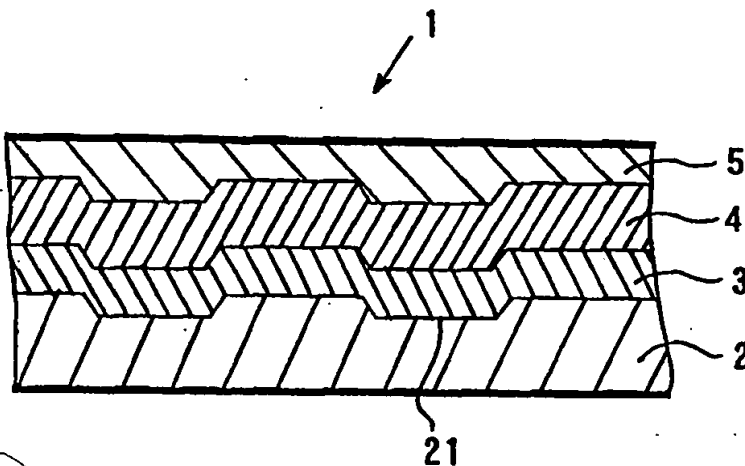




特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 G11B 7/24, 7/26	AI	(11) 国際公開番号 WO99/34361 (43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05838 (22) 国際出願日 1998年12月22日(22.12.98) (30) 優先権データ 特願平9/367195 1997年12月24日(24.12.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ティーディーケー株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP] 〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 有岡博之(ARIOKA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒384-2103 長野県北佐久郡浅科村御馬寄925-64 Nagano, (JP) 小巻 社(KOMAKI, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒384-0094 長野県小諸市御影新田塚原1995-30 Nagano, (JP) 吉村めぐみ(YOSHIMURA, Megumi)[JP/JP] 〒286-0205 千葉県印旛郡富里町根木名221-99 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 岡田正広(OKADA, Masahiro) 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町1番6号 第12新興ビル8階 Osaka, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54)発明の名称 光記録媒体の製造方法及び光記録媒体 (57) Abstract An optical recording medium which is prevented from undergoing the deterioration of organic coloring matter and has an improved durability and a high reliability. Specifically, an optical disk (1) produced by forming on a substrate (2) a recording layer (3) mainly comprising an organic coloring matter and then a reflective layer (4) comprising either a metal selected from among Cu, Ag and Au or an alloy containing at least one of the above metals, laying an ultraviolet-curing material having an organic acid content of 200 wt.ppm or less on the reflective layer (4), and curing the same, thus forming a protective layer (5). A preferable example of the coloring matter is cyanine and a preferable example of the reflective layer is Cu, Ag, or an alloy containing at least one of them.		



Translate

(57)要約

有機色素の劣化が防止され、耐久性が向上し且つ信頼性の高い光記録媒体及びその製造方法を提供する。

基板（２）上に、有機色素を主成分とする記録層（３）と、Cu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金からなる反射層（４）とをこの順で形成する。反射層（４）上に有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を積層した後、これを硬化させ保護層（５）を形成して光ディスク（１）を得る。色素としてシアニン系色素が好適であり、反射層としてCu、Ag、又はこれらの金属の少なくとも１種を含む合金が好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KR	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

明 細 書

光記録媒体の製造方法及び光記録媒体

技術分野

本発明は、光記録媒体の製造方法及び光記録媒体に関し、より詳しくは、有機色素を主成分とする記録層を有する光記録媒体の製造方法及び光記録媒体に関する。

背景技術

近年、大容量情報担持媒体として、追記型や書き換え可能型などの各種光記録ディスクが注目されている。色素を主成分とする記録層を有する光記録ディスクは、記録層が塗布により形成できるため低コストで製造することが可能である。

色素を主成分とする記録層を有する光記録ディスクとしては、従来、記録層上に空気層が設けられたいわゆるエアーサンドイッチ構造のものが用いられていたが、最近では、記録層表面に反射層を密着して設けることにより、コンパクトディスク（CD）規格に対応した再生が可能な光記録ディスクが開発されている。すなわち、この光記録ディスクは、ポリカーボネート等の透明基板上に、色素を主成分とする記録層、反射層及び保護膜がこの順に積層され、反射層が記録層に密着して設けられ、CD規格のディスク全厚1.2mmの構成が可能となっているものである。

さらに、高密度に対応したDVD規格に準拠した同様の光記録ディスクも提案されている。

ところが、このような層構成の光記録ディスクにおいては、基板とし

て使用されるポリカーボネートの透湿性が高いため、高湿度雰囲気では色素膜に水分が進入し、水分の存在下で色素の劣化が進むという問題がある。

従来、記録層としての色素膜（あるいは非晶質合金薄膜）への水分の進入を防ぐ技術が提案されている。例えば、日本特開昭 5 8 - 6 2 8 4 1 号公報には、基板面にハードコート層を設ける技術が記載され、日本特開昭 5 9 - 1 9 8 5 4 5 号公報には、基板と合金記録層との間に有機チタニウムの中間層を設ける技術が記載されている。また、日本特開平 4 - 1 0 2 2 4 1 号公報には、基板と色素層との間に複素環式化合物からなる中間層を設ける技術が記載され、日本特開平 4 - 1 3 1 2 8 0 号公報には、色素層に複素環式化合物を存在させ、反射層を 2 層構成とする技術が記載されている。しかしながら、これら公報に記載の技術はいずれも、色素層（あるいは非晶質合金薄膜）を保護するための層を追加するものであり、光記録ディスクの製造工程数の増加を伴い、製品のコストアップにつながるものである。

また、日本特開平 6 - 2 3 1 4 8 8 号公報には、反射層の保護層側の面をトリアジンチオール系化合物で処理して、反射層の腐食進行を抑えることが記載されている。しかしながら、この公報に記載の技術も、光記録ディスクの製造工程数の増加を伴い、製品のコストアップにつながるものである。

さらに、金属膜自体の腐食を抑えるために、保護層の紫外線硬化樹脂について検討が行われている。例えば、日本特開平 1 - 1 9 9 3 3 9 号公報では、紫外線硬化性樹脂中の酸価が規定され、日本特開平 5 - 3 6 1 3 3 号公報では、硬化後の樹脂中の有機酸成分量が規定され、日本特開平 7 - 1 9 2 3 1 4 5 号公報では、紫外線硬化樹脂層のアクリル酸イオン濃度が規定されている。しかしながら、これら公報記載の技術はい

ずれも、金属膜自体の腐食を抑えることが目的であり、色素膜の腐食に関して触れられたものはない。

特に日本特開平 7 - 1 9 2 3 1 4 5 号公報では、基板上に形成された金属薄膜上に、アクリル酸イオン濃度が 8 0 0 p p m 以下である紫外線硬化性樹脂層を積層した後に、該紫外線硬化性樹脂を硬化させることが開示され、上記金属薄膜として反射率の低い A 1 または A 1 合金を使用し、アクリル酸イオン濃度を 8 0 0 p p m 以下とすることにより、反射膜の部分的な酸化劣化がなくなることについて言及されている。しかし、反射層に A 1 または A 1 合金を使用したのでは、反射率が低いために、所望の性能を有する光記録ディスクが得られない。

このように、反射層に反射率の高い金属あるいは合金が用いられ、記録層に有機色素が用いられた場合に、この有機色素の劣化を簡便に防止し得る技術は未だ知られていない。

発明の開示

発明の目的

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、有機色素を主成分とする記録層と、反射率の高い金属あるいは合金からなる反射層とを有する光記録媒体であって、有機色素の劣化が防止され、耐久性が向上し且つ信頼性の高い光記録媒体及びその製造方法を提供することにある。

発明の概要

本発明者らは鋭意検討した結果、有機色素を主成分とする記録層と、反射率の高い金属あるいは合金からなる反射層とを有する光記録媒体において、反射層上に積層された紫外線硬化膜中に含まれる有機酸が、色

素膜劣化の初期段階を誘発することを突き止めた。

紫外線硬化膜は色素膜と直接は接していないが、反射膜を挟んで、紫外線硬化膜中の有機酸を起因として、色素膜と反射膜の界面で局部電池を形成するため、色素膜劣化が誘発されるものと考えられる。

本発明者らは反射層上に積層し硬化させるべき紫外線硬化性材料について検討し、一定量以下の有機酸含有量の紫外線硬化性材料を用いれば、色素膜劣化を抑えることが可能であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、基板上に、記録層と反射層とをこの順で形成し、反射層上に紫外線硬化性材料を積層した後、これを硬化させ保護層を形成する光記録媒体の製造方法であって、記録層を有機色素を用いて形成し、反射層をCu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いて形成し、保護層を有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を用いて形成することを含む、光記録媒体の製造方法である。

本発明の製造方法において、記録層の有機色素として、シアニン系色素を用いることが好ましい。また、本発明の製造方法において、反射層の金属又は合金として、Cu及びAgから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いることが好ましい。

また、本発明は、上記製造方法によって得られる光記録媒体である。すなわち、本発明は、基板上に、記録層と反射層とをこの順で有し、反射層上に、紫外線硬化性材料の硬化物からなる保護層を有する光記録媒体であって、記録層は有機色素を主成分とし、反射層はCu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金からなり、保護層は、有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を硬化させることにより形成されたものである光記録媒体である。

本発明の光記録媒体において、記録層の有機色素が、シアニン系色素であることが好ましい。また、反射層の金属又は合金が、Cu及びAgから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金であることが好ましい。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による光記録ディスクの一例の部分断面を示す図である。

発明の詳細な説明

光記録媒体として、第1図に示すような層構成の光記録ディスクの製造方法、及びその製造方法によって得られる光記録ディスクについて説明する。すなわち、第1図は、光記録ディスクの一例の部分断面を示す図であり、光記録ディスク(1)は、基板(2)上に、色素を主成分とする塗布型の記録層(3)を有し、記録層(3)に密着して反射層(4)を有し、反射層(4)上に保護膜(5)を有する。

さらに、例えばDVD規格に準拠するように、このディスクを2枚貼り合わせた構造のものとしても良い。

基板(2)は、記録光および再生光(波長600～900nm程度)に対し、実質的に透明(好ましくは透過率88%以上)な樹脂あるいはガラスから形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。基板材質としては、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン等の各種熱可塑性樹脂が好適である。

基板(2)は、通常のサイズのディスク状であって、記録可能なCDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80～120mm程度とす

る。このような基板(2)は射出成形等の公知の方法に従い製造すればよい。また、その際、トラッキング用やアドレス用等のために、グループ(21)等の所定のパターンを基板表面に形成することが好ましい。なお、基板(2)製造後に、2P法等によりグループ等の所定のパターンを有する樹脂層を形成してもよい。

DVD規格では、厚さ0.6mm程度である。

グループは、渦巻状の連続型グループであることが好ましく、深さは50～300nm、幅は0.2～1.1 μ m、ランド(隣り合うグループ同士の間の部分)幅は0.3～1.4 μ mであることが好ましい。グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることなく、良好なトラッキング信号を得ることができる。なお、グループには、アドレス信号用の凹凸を設けることもできる。また、記録光は、グループ内の記録層に照射されるよう構成されることが好ましい。

この基板(2)上に、有機色素を主成分とする記録層(3)を形成する。

信号を記録する場合には、記録層(3)の記録光および再生光波長における消衰係数(複素屈折率の虚部)kは、0.03～0.25であることが好ましい。kが0.03未満となると記録層の吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行なうことが困難となる。一方、kが0.25を超えると、反射率が規格を下回ってしまい再生を行なうことが困難となる。なお、kが0.03～0.20、特に0.03～0.15であると、きわめて好ましい結果が得られる。

また、記録層(3)の屈折率(複素屈折率の実部)nは1.8～4.0であることが好ましく、2.0～3.0であることがより好ましい。

n<1.8では反射率が低下し、また信号変調度が小さくなり再生が困難となる傾向にある。一方、n>4.0とするためには、原料色素の入

手が難しい。

記録層(3)に用いる光吸収性の有機色素としては、吸収極大が500～900nm、好ましくは500～800nmであれば、特に制限はなく、例えばシアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ホルマザン系、金属錯体色素系等から1種ないし2種以上を目的に応じて適宜選択すればよい。すなわち、記録層(3)は、1種類の色素だけを含有してもよく、あるいは2種以上の色素が相溶した構成であってもよい。

このように本発明においては、種々の色素を用いることができるが、シアニン系色素を用いた場合に本発明の効果が大きい。というのは、シアニン系色素は共役イオン型構造であり、元々フタロシアニン系色素やアゾ系色素に比べ、水分による劣化を受けやすく、本発明によって劣化を大きく抑制することが可能となるからである。

シアニン系色素としては、特に制限はされないが、芳香族縮合環を有してもよいインドレニン環、特にベンゾインドレニン環を有するシアニン色素が好ましい。また、インドレニン環はメチン鎖を介して結合したものであることが好ましい。

また、光吸収色素に一重項酸素クエンチャーを混合して用いることが好ましい。さらに、色素カチオンと一重項酸素クエンチャーアニオンとのイオン結合体を光吸収色素として用いることも好ましい。

クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール α -ジケトン系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。また、窒素のラジカルカチオンを有するアミン系化合物やヒンダードアミン等のアミン系のクエンチャーも好適で

ある。

結合体を構成する色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素が、またクエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

なお、クエンチャーは、光吸収色素と別個に添加しても、結合体の形として用いてもよいが、光吸収色素の総計の1モルに対し1モル以下、特に0.05～0.8モル程度添加することが好ましい。これにより、耐光性が向上する。

記録層に用いる色素としては、上記のような光吸収性の色素、色素－クエンチャー混合物、色素－クエンチャー結合体から上記範囲のnおよびkを有するものを選択すればよいが、新たに分子設計を行ない合成してもよい。

なお、色素の記録光および再生光に対するkは、その骨格や置換基により0～2程度まで種々変化しているため、例えばkが0.03～0.25の色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、塗布溶剤に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、2種以上の色素を含有する混合色素層のkは、用いる各色素単独から構成される色素層のkに応じ、その混合比にほぼ対応する値になることが分かっている。従って、本発明では、記録層(3)は2種以上の色素を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例したkが得られる。すなわち、i種の色素の混合分率およびkをそれぞれ C_i および k_i としたとき、kは、ほぼ $\sum C_i k_i$ となる。従って、kの異なる色素同士を、混合比を制御して混合することにより、 $k = 0.03 \sim$

0.25の色素層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

このことは、波長依存性の改善にも適用できる。半導体レーザーの波長は通常 ± 10 nmの範囲にあり、市販のCDプレーヤにおいては、770 nmから790 nmの範囲で70%以上の反射率を確保する必要がある。一般に色素のk値は大きな波長依存性をもつものが多く、780 nmでは適切な値であっても、770 nmあるいは790 nmでは大きくはずれてしまう場合が多い。このような場合には、第二の色素を混合することによって、 780 ± 10 nmの範囲で常に適切なnおよびk値が得られるように設定することができる。

この結果、塗布溶剤等の制約などの制限が緩和され、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

記録層(3)を混合色素層とする場合、用いる色素は、 $n = 1.6 \sim 6.5$ 、 $k = 0 \sim 2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、nおよびkの測定に際しては、所定の透明基板上に記録層を例えば40～100 nm程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定用サンプルを作製する。次いで、この測定用サンプルの基板を通しての反射率あるいは記録層側からの反射率を測定する。反射率は、記録再生光波長を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168～178に準じ、n、kを算出すればよい。

記録層(3)の形成はスピンコート法により行うことができる。すなわち、色素および有機溶剤を含有する塗布液を、回転する基板(2)上に展開塗布して形成することができる。

記録層形成のための上記塗布液に用いる有機溶剤としては、アルコー

ル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から、用いる色素に応じて適宜選択すればよいが、一分子中に2つ以上の官能基を有する有機溶剤が好適である。

スピンコート後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。

このようにして形成される記録層の厚さは、目的とする反射率などに応じて適宜設定されるものであるが、通常、100～300nm程度である。

記録層(3)上に直接密着して、Cu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いて反射層(4)を形成する。

反射層にAuを用いると、前述した色素膜と反射膜との界面に局部電池が形成されにくいので、色素膜劣化の度合いは元々抑えられやすいが、高価である。従って、本発明においては、Cu及びAgから選ばれる金属を用いて反射層を形成し、且つ色素膜劣化を抑えることが好ましい。Cu及びAgのうち、反射率が高いこと、耐食性が良好であることから、Agがより好ましい。

また、本発明においては、Cu、Ag及びAuから選ばれる金属の少なくとも1種を含む合金を用いて反射層を形成することもできる。

Ag系合金としては、Agに加え、Cu、Ti、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Au、Al等から選ばれる1種以上の元素を含むものが好ましいが、高反射率を得るためにはAgの含有率を40原子%以上とすることが好ましい。

反射層(4)の形成は、スパッタ、蒸着等の各種気相成膜法により行うことができる。

また、反射層(4)の厚さは、20nm以上であることが好ましい。厚さが小さくなると反射率が不十分となる傾向にある。反射層をこのよう

な構成とすることにより、光記録ディスクとしたときの基板を通しての反射率（未記録部）は、60%以上、特に70%以上が得られる。

反射層(4)上に、有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を用いて保護層(5)を形成する。

紫外線硬化性材料の種類には、特に制限はないが、前記材料中の有機酸含有量が200重量ppm以下であることが重要である。ここで、有機酸とは、酸性の官能基を有する有機化合物であり、例えば、カルボン酸 RCOOH 、スルホン酸 RSO_3H 、スルフィン酸 RSO_2H 、フェノール ArOH 、エノール $\text{RCH}=\text{CR}'(\text{OH})$ 、チオール RSH 等である。

これら有機酸の紫外線硬化性材料中における総量が200重量ppm以下であることが重要であり、180重量ppm以下であることが好ましい。この量が200重量ppmを超えると、紫外線硬化性材料を硬化させて形成された保護層中の有機酸量が多すぎ、色素膜と反射膜との界面に局部電池が形成されやすくなり、光ディスクの高温高湿での保存や酸性雰囲気下での保存中に、色素膜の劣化が起こりやすくなる。

紫外線硬化性材料としては、紫外線硬化性化合物やその重合用組成物から構成されることが好ましい。このようなものとしては、アクリル酸やメタクリル酸のエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の紫外線照射によって架橋あるいは重合する基を分子中に含有または導入したモノマー、オリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。これらは多官能、特に3官能以上であることが好ましく、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

紫外線硬化性モノマーとしては、分子量2000未満の化合物が、オリゴマーとしては分子量2000～10000のものが好適である。こ

れらはスチレン、エチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、1,6-ヘキサングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサングリコールジメタクリレート等も挙げられるが、特に好ましいものとしては、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート等が挙げられる。この他、紫外線硬化性オリゴマーとしては、オリゴエステルアクリレートやウレタンエラストマーのアクリル変性体等が挙げられる。

また、上記の化合物に加えて、あるいはこれにかえて熱可塑性樹脂を紫外線感応変性することによって得られる紫外線硬化性化合物を用いてもよい。このような紫外線硬化性樹脂の具体例としては、アクリル酸やメタクリル酸のエステル化合物のようなアクリル系二重結合、ジアリルフタレートのようなアリル系二重結合、マレイン酸誘導体等の不飽和二重結合等の紫外線照射によって架橋あるいは重合する基を熱可塑性樹脂の分子中に含有または導入した樹脂である。紫外線硬化性樹脂に変性できる熱可塑性樹脂の例としては、塩化ビニル系共重合体、飽和ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、繊維素誘導体等を挙げることができる。

重合用組成物は紫外線照射により硬化されるので、重合用組成物中には光重合開始剤ないし増感剤が含有されることが好ましい。用いる光重合開始剤ないし増感剤に特に制限はなく、例えば、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよい。なお、光重合開始剤ないし増感剤として、複数

の化合物を併用してもよい。重合用組成物中における光重合開始剤の含有量は、通常 0.5 ～ 5 重量%程度とすればよい。このような重合用組成物は、常法に従い合成してもよく、市販の化合物を用いて調製してもよい。

また、紫外線硬化性材料としては、エポキシ樹脂および光カチオン重合触媒を含有する組成物も好適に使用される。

エポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂が好ましく、特に、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。脂環式エポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス-(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の 1 種以上が好ましい。脂環式エポキシ樹脂のエポキシ当量に特に制限はないが、良好な硬化性が得られることから 60 ～ 300、特に 100 ～ 200 であることが好ましい。

光カチオン重合触媒は、公知のいずれのものを用いてもよく、特に制限はない。例えば、1 種以上の金属フルオロホウ酸塩および三フッ化ホウ素の錯体、ビス(ペルフルオロアルキルスルホニル)メタン金属塩、アリールジアゾニウム化合物、6A 族元素の芳香族オニウム塩、5A 族元素の芳香族オニウム塩、3A 族～5A 族元素のジカルボニルキレート、チオピリリウム塩、MF₆ アニオン(ただし M は P、As または Sb)を有する 6A 族元素、トリアリールスルホニウム錯塩、芳香族イオドニウム錯塩、芳香族スルホニウム錯塩等を用いることができ、特に、ポリアリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウ

ム塩またはイオドニウム塩、3 A 族元素、5 A 族元素および 6 A 族元素の芳香族オニウム塩の 1 種以上を用いることが好ましい。

また、有機金属化合物と光分解性を有する有機けい素化合物とを含有する光カチオン重合触媒も用いることができる。このような光カチオン重合触媒は非強酸系であるため、光磁気記録ディスクの腐食性の高い記録層に対する悪影響を避けることができる。有機金属化合物としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Zr 等の金属原子に、アルコキシ基、フェノキシ基、 β -ジケトナト基等が結合した錯体化合物が好ましい。これらのうち特に有機アルミニウム化合物が好ましく、具体的には、トリスメトキシアルミニウム、トリスプロピオナトアルミニウム、トリストリフルオロアセチルアルミニウム、トリスエチルアセトアセトナトアルミニウムが好ましい。

光分解性を有する有機けい素化合物は、紫外線等の光照射によりシラノールを生じるものであり、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジル基、 α -ケトシリル基等を有するけい素化合物が好ましい。

組成物中の光カチオン重合触媒の含有量は、エポキシ樹脂 100 重量部に対し、0.05～0.7 重量部、特に 0.1～0.5 重量部であることが好ましい。

保護層(5)の形成は、このような紫外線硬化性材料を反射層(4)上に積層した後、これを硬化させることにより行うことができる。

反射層(4)上への紫外線硬化性材料の積層は、反射層の損傷を避けるためにスピンコート法により行うことが好ましいが、スクリーン印刷法、ディッピング法またはスプレーコート法等により行っても良い。紫外線硬化性材料の積層条件は特に限定されず、塗布液の粘度や目的とする厚さなどに応じて適宜決定すればよい。

次に、紫外線硬化性材料の塗膜に、紫外線を照射して硬化させる。あ

るいは、場合によっては、紫外線硬化性材料を加熱後に、紫外線を照射しても良い。また、紫外線の代わりに電子線等を照射しても良い。塗膜に照射する紫外線照射量は、 $500 \sim 2000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度とすればよい。また、紫外線源としては、水銀灯などの通常のものを用いればよい。紫外線の照射により、上記各化合物はラジカル重合し、硬化する。

保護層(5)の厚さは、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。厚さが小さくなると反射層や記録層の防食効果が不十分となる傾向にある。一方、厚さが大きくなると、硬化の際の収縮によりクラックが生じたり、ディスクに反りが発生しやすくなる。

さらに、この保護膜(5)上に、レーベル印刷層を設けてもよい。

本発明の光記録媒体の製造方法によれば、記録層を有機色素を用いて形成し、反射層を高反射率のCu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いて形成し、保護層を有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を積層した後、これを硬化させて形成するので、形成された保護層中の有機酸量が十分小さく、色素膜と反射膜との界面における局部電池の形成を抑制できる。そのため、得られた光ディスクは、高温高湿での保存や酸性雰囲気下での保存中にも、色素膜を安定に維持でき、信頼性が高い。

発明を実施するための形態

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例及び比較例では、紫外線硬化性材料として以下のものを使用した。

- ・大日本インキ化学工業製 SD-318
- ・大日本インキ化学工業製 SD-211

- ・大日本インキ化学工業製 S D - 1 7
- ・日本化薬製 M D - 3 4 1
- ・大日本インキ化学工業製 S D - 2 2 0 0

それぞれの紫外線硬化性材料の有機酸含有量を、以下の方法で定量した。

紫外線硬化性材料 2 g / 純水 2 0 m l を 1 時間、シェーカー（4 0 0 回 / 分）にかけ、その後 2 時間静置し、材料層と水層とを遠心分離し、水層のイオンクロマトグラフィー分析を行った。

（イオンクロマトグラフィー分析条件）

分析装置：D i o n e x 社製 4 5 2 0 i

カラム：A G 4 A - S C （ガードカラム）

A G 4 A - S C （分離カラム）

溶離液：5 . 0 m M N a 2 B 4 O 7

流速：2 . 0 m l / m i n

検出器：電気伝導度検出器

再生システム：A R S S - I （電気分解方式）

（イオンクロマトグラフィー分析結果）

S D - 3 1 8 : 有機酸含有量 1 7 1 重量 p p m

S D - 2 1 1 : 有機酸含有量 2 6 1 重量 p p m

S D - 1 7 : 有機酸含有量 2 9 0 重量 p p m

M D - 3 4 1 : 有機酸含有量 1 8 9 重量 p p m

S D - 2 2 0 0 : 有機酸含有量 2 2 0 重量 p p m

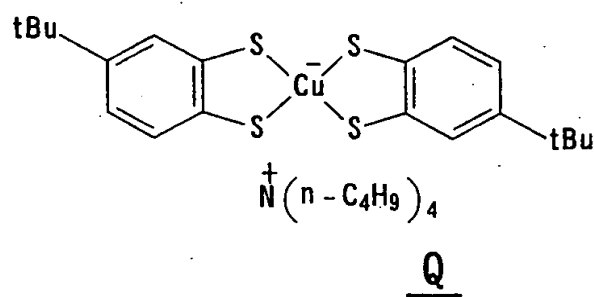
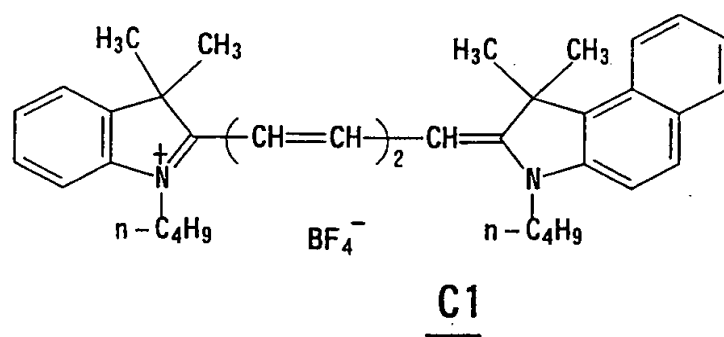
[実施例 1 - 1]

第 1 図に示した構成の追記型コンパクトディスク（C D - R）を作成

した。

まず、渦巻状の連続グループ(21)を有する直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂基板(2)上に、色素を含有する厚さ200nmの記録層(3)を形成した。

記録層(3)形成には、下記のシアニン系色素C1(80重量%)及び一重項酸素クエンチャーQ(20重量%)の混合物5重量部を、ジアセトンアルコール95重量部に溶解した塗布液をスピンコートで塗布した。



次に、記録層(3)上に、銀反射層(4)をスパッタ法により形成した。
反射層の厚さは80nmとした。

次に、反射層(4)上に、紫外線硬化性材料：SD-318を平均10
 μm の厚さになるようにスピコートで塗布し、紫外線を500mJ/
 cm^2 照射して硬化させて、保護層(5)を形成した。

このようにして、追記型コンパクトディスクサンプルを得た。

[実施例1-2]

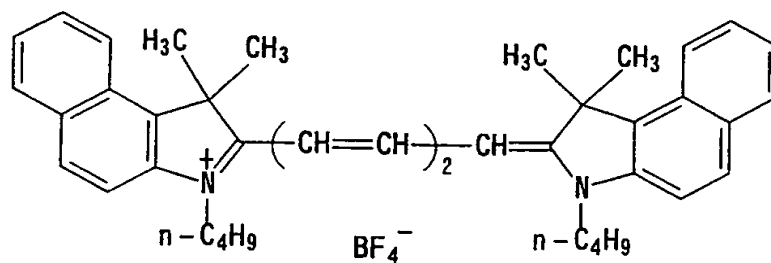
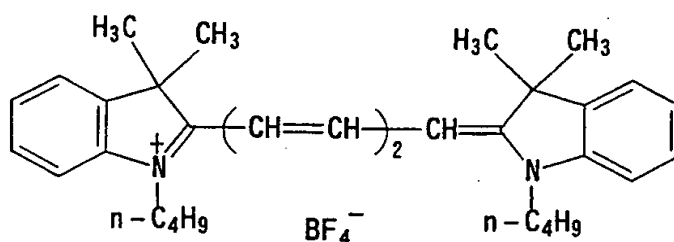
実施例1-1において、反射層を金-銀合金(金：銀=30：70
(重量比))に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[実施例1-3]

実施例1-1において、反射層を銅に変更した以外は同様にして、デ
ィスクサンプルを得た。

[実施例1-4]

実施例1-1において、色素として下記のシアニン系色素C2(40
重量%)、シアニン系色素C3(40重量%)及び前記一重項酸素クエ
ンチャーQ(20重量%)の混合物を用いた以外は同様にして、ディス
クサンプルを得た。

C2C3

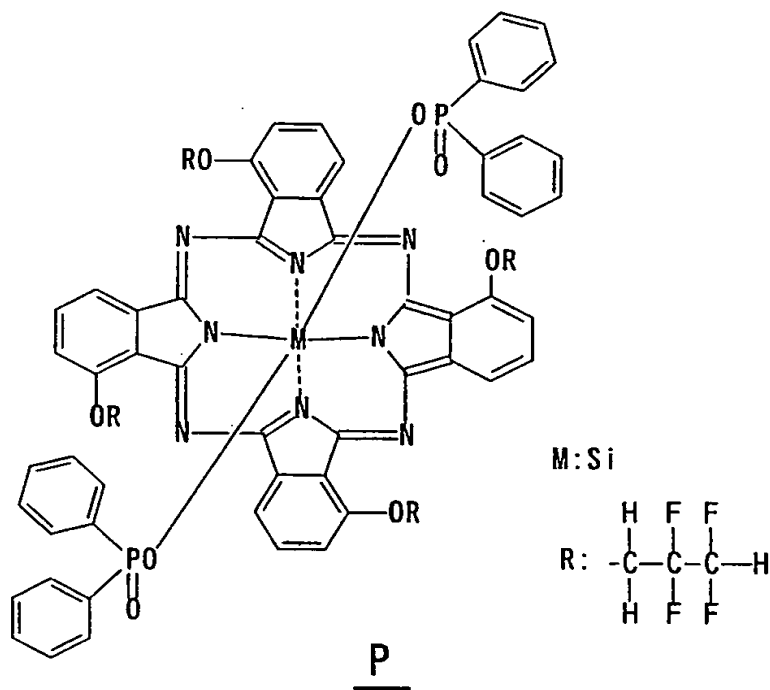
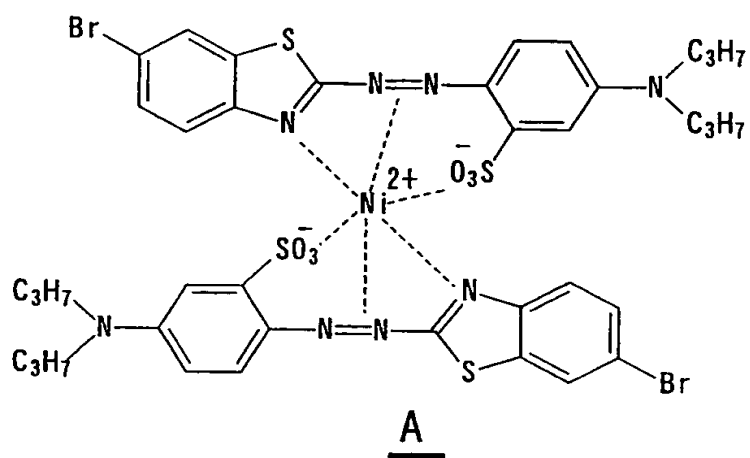
[実施例 1 - 5]

実施例 1 - 1 において、色素塗布液として、下記のアゾ系色素 A の 3 重量部を、メチルセルソルブ 9 7 重量部に溶解したものを用いた以外は同様に、ディスクサンプルを得た。

[実施例 1 - 6]

実施例 1 - 1 において、色素塗布液として、下記のパタロシアニン系色素 P の 3 重量部を、メチルセルソルブ 9 7 重量部に溶解したものを用いた以外は同様に、ディスクサンプルを得た。

20



〔実施例 1 - 7〕

実施例 1 - 1 において、反射層を金に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔比較例 1 - 1〕

実施例 1 - 1 において、反射層をアルミニウムに変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔比較例 1 - 2〕

実施例 1 - 1 において、反射層をチタン化アルミニウムに変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔実施例 2 - 1〕

実施例 1 - 1 において、紫外線硬化性材料を MD - 3 4 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔実施例 2 - 2〕

実施例 1 - 2 において、紫外線硬化性材料を MD - 3 4 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔実施例 2 - 3〕

実施例 1 - 4 において、紫外線硬化性材料を MD - 3 4 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔実施例 2 - 4〕

実施例 1 - 5 において、紫外線硬化性材料を MD - 3 4 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

〔実施例 2 - 5〕

実施例 1 - 7 において、紫外線硬化性材料を MD - 3 4 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 1]

実施例 1 - 1 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 2]

実施例 1 - 2 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 3]

実施例 1 - 3 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 4]

実施例 1 - 4 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 5]

実施例 1 - 5 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 6]

実施例 1 - 6 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 7]

実施例 1 - 7 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 2 - 8]

比較例 1 - 1 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 0 0 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 3 - 1]

実施例 1 - 1 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 1 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 3 - 2]

実施例 1 - 2 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 3 - 3]

実施例 1 - 5 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 3 - 4]

実施例 1 - 7 において、紫外線硬化性材料を S D - 2 2 1 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 4 - 1]

実施例 1 - 1 において、紫外線硬化性材料を S D - 1 7 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 4 - 2]

実施例 1 - 2 において、紫外線硬化性材料を S D - 1 7 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 4 - 3]

実施例 1 - 5 において、紫外線硬化性材料を S D - 1 7 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

[比較例 4 - 4]

実施例 1 - 7 において、紫外線硬化性材料を S D - 1 7 に変更した以外は同様にして、ディスクサンプルを得た。

以上のようにして得られた各ディスクサンプルについて、

- (1) 80℃、80%RH、500hr（時間）
- (2) 亜硫酸ガス雰囲気（5ppm）、40℃、80%RH、100hr
の2条件の加速試験を行い、試験前後でブロックエラーレート（BLER）の測定を行った。

BLERの測定は、CD-R記録機：920S（ソニー製）で記録を行い、CD測定機：CD-CATS（Audio Development 製）を用いて行い、内周部分につき10分間測定を行い、1秒あたりの平均個数（Count/Sec）を求めた。この測定結果を表1に示す。なお、CD-Rの規格であるオレンジブックでは、BLERが220Count/Sec以下であることを要求している。

表 1

	紫外線硬化性材料	有機酸量 (ppm)	反射層	色素	BLE R測定値 (count/sec)		
					加速試験前	加速試験(1)後	加速試験(2)後
実施例1-1	SD-318	171	銀	C1	9	21	24
実施例1-2	SD-318	171	金銀合金	C1	7	30	28
実施例1-3	SD-318	171	銅	C1	12	25	23
実施例1-4	SD-318	171	銀	C2+C3	10	31	24
実施例1-5	SD-318	171	銀	A	98	103	114
実施例1-6	SD-318	171	銀	P	100	117	120
実施例1-7	SD-318	171	金	C1	7	14	15
比較例1-1	SD-318	171	アルミニウム	C1	測定不能	測定不能	測定不能
比較例1-2	SD-318	171	チタン化アルミニウム	C1	測定不能	測定不能	測定不能
実施例2-1	MD-341	189	銀	C1	10	45	41
実施例2-2	MD-341	189	金銀合金	C1	8	50	46
実施例2-3	MD-341	189	銀	C2+C3	9	47	52
実施例2-4	MD-341	189	銀	A	106	145	140
実施例2-5	MD-341	189	金	C1	11	21	18
比較例2-1	SD-2200	220	銀	C1	10	254	281
比較例2-2	SD-2200	220	金銀合金	C1	10	249	302
比較例2-3	SD-2200	220	銅	C1	14	287	294
比較例2-4	SD-2200	220	銀	C2+C3	7	245	264
比較例2-5	SD-2200	220	銀	A	114	176	180
比較例2-6	SD-2200	220	銀	P	103	168	171
比較例2-7	SD-2200	220	金	C1	9	21	25
比較例2-8	SD-2200	220	アルミニウム	C1	測定不能	測定不能	測定不能
比較例3-1	SD-211	261	銀	C1	10	341	305
比較例3-2	SD-211	261	金銀合金	C1	11	326	347
比較例3-3	SD-211	261	銀	A	103	197	205
比較例3-4	SD-211	261	金	C1	10	25	27
比較例4-1	SD-17	290	銀	C1	8	369	405
比較例4-2	SD-17	290	金銀合金	C1	12	413	420
比較例4-3	SD-17	290	銀	A	117	225	219
比較例4-4	SD-17	290	金	C1	7	30	29

加速試験(1): 80℃、80%RH、500時間

加速試験(2): 亜硫酸ガス雰囲気(5ppm)、40℃、80%RH、100時間

表1より、実施例のディスクサンプルでは、加速試験後も実用上十分な性能を有していることが明らかである。実施例1-1、1-2、1-4、1-5及び1-7では、対応する実施例2-1、2-2、2-3、2-4及び2-5に比べ紫外線硬化性材料の有機酸含有量が少ないために、それぞれより良好な結果が得られている。

一方、比較例2-1～2-6、比較例3-1～3-3、比較例4-1～4-3のディスクサンプルでは、加速試験後のBLERが悪化している。

また、反射層に金を用いたディスクサンプルでは、加速試験後のBLERの悪化度合いは、銀、銅などを用いた場合に比べ概して小さい。これは、反射層に金を用いた場合には、色素膜と反射膜との界面において局部電池が形成されにくいためと考えられる。この点から、本発明は、反射層に銀、銅などを用いた場合に特に有効である。

また、アゾ系色素やフタロシアニン系色素を用いたディスクサンプル（実施例1-5、1-6及び2-4、比較例2-5、2-6、3-3及び4-3）では、加速試験後のBLERの悪化度合いは、シアニン系色素を用いたディスクサンプルに比べ概して小さい。これは、アゾ系色素やフタロシアニン系色素は、共役イオン型でメチン鎖を有する構造のシアニン系色素に比べ、高温高湿での劣化が小さいためである。この点から、本発明は、記録層にシアニン系色素を用いた場合に特に有効である。

なお、比較例1-1、1-2及び2-8では、反射層の反射率が低いために、BLERの測定が不能であった。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、

特許請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

本発明の光記録媒体の製造方法によれば、上述のように、保護層を有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を硬化させて形成するので、形成された保護層中の有機酸量が十分小さく、色素膜劣化を抑制することができる。その結果、得られた本発明の光記録媒体は、高温高湿での保存や酸性雰囲気下での保存中にも、色素膜を安定に維持でき、信頼性が高い。

請 求 の 範 囲

1. 基板上に、記録層と反射層とをこの順で形成し、反射層上に紫外線硬化性材料を積層した後、これを硬化させ保護層を形成する光記録媒体の製造方法であって、記録層を有機色素を用いて形成し、反射層をCu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いて形成し、保護層を有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を用いて形成することを含む、光記録媒体の製造方法。

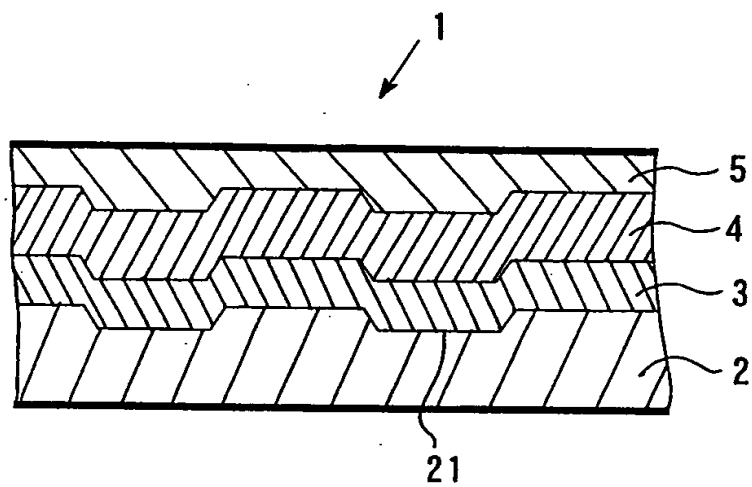
2. 記録層の有機色素として、シアニン系色素を用いる、請求の範囲第1項に記載の光記録媒体の製造方法。

3. 反射層の金属又は合金として、Cu及びAgから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を用いる、請求の範囲第1又は2項に記載の光記録媒体の製造方法。

4. 基板上に、記録層と反射層とをこの順で有し、反射層上に、紫外線硬化性材料の硬化物からなる保護層を有する光記録媒体であって、記録層は有機色素を主成分とし、反射層はCu、Ag及びAuから選ばれる金属、又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金からなり、保護層は、有機酸含有量が200重量ppm以下である紫外線硬化性材料を硬化させることにより形成されたものである光記録媒体。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁶ G11B7/24, G11B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁶ G11B7/24, G11B7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-6408, A (Sharp Corp.), 10 January, 1995 (10. 01. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 9-278831, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28. 10. 97) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-192315, A (Kuraray Co., Ltd.), 28 July, 1995 (28. 07. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-192316, A (Kuraray Co., Ltd.), 28 July, 1995 (28. 07. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-210899, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 11 August, 1995 (11. 08. 95) (Family: none)	1-4
Y	JP, 4-332928, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 19 November, 1992 (19. 11. 92) (Family: none)	1-4
Y	JP, 7-105572, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 April, 1995 (21. 04. 95) (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 March, 1999 (18. 03. 99)Date of mailing of the international search report
30 March, 1999 (30. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-212915, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 15 August, 1997 (15. 08. 97) (Family: none)	1-4

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ G11B7/24 G11B7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ G11B7/24 G11B7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-6408, A (シャープ株式会社) 10. 1月. 1995 (10. 01. 95) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 9-278831, A (三菱レイヨン株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 7-192315, A (株式会社クラレ) 28. 7月. 1995 (28. 07. 95) (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 03. 99

国際調査報告の発送日

30.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

蔵野 雅昭

印

5D

8721

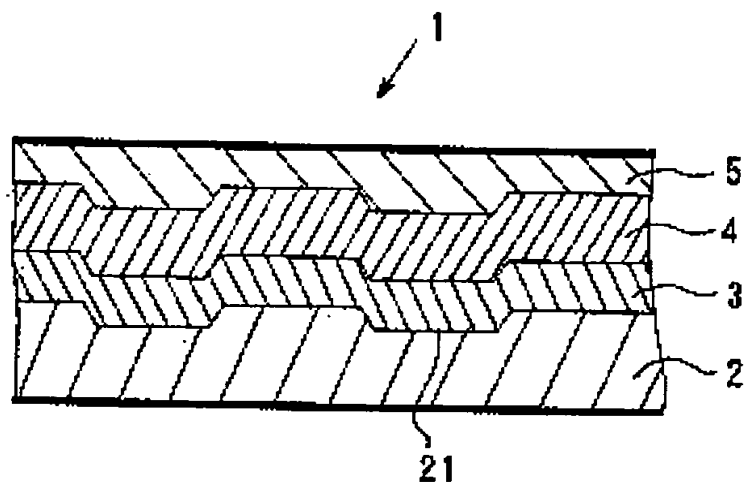
電話番号 03-3581-1101 内線 3553

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-192316, A (株式会社クラレ) 28. 7月. 1995 (28. 07. 95) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 7-210899, A (日本化薬株式会社) 11. 8月. 1995 (11. 08. 95) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 4-332928, A (三井東圧化学株式会社) 19. 11月. 1992 (19. 11. 92) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 7-105572, A (三菱化学株式会社) 21. 4月. 1995 (21. 04. 95) (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 9-212915, A (三井東圧化学株式会社) 15. 8月. 1997 (15. 08. 97) (ファミリーなし)	1-4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 1

第 1 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)